

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 280**

51 Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)

C09K 17/10 (2006.01)

E01C 23/10 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

B09C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2013 E 13727282 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2850042**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de suelos contaminados, mediante un aglutinante hidráulico a base de clínker sulfoaluminoso y su utilización para la estabilización de suelos contaminados**

30 Prioridad:

14.05.2012 FR 1254393

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.07.2016

73 Titular/es:

**CIMENTS FRANÇAIS (100.0%)
Tour Ariane Quartier Villon 5 place de la
Pyramide
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**MOUDILOU, EMMANUEL;
GUERANDEL, CYRIL;
LE ROLLAND, BRUNO y
DELAIR, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 577 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de suelos contaminados, mediante un aglutinante hidráulico a base de clínker sulfoaluminoso y su utilización para la estabilización de suelos contaminados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de suelo contaminado mediante un aglutinante hidráulico, y su utilización en el ámbito del tratamiento de suelos contaminados.

10 La presente invención tiene como objeto un aglutinante hidráulico que contiene unas fases mineralógicas que lo sitúan en la categoría de los aglutinantes sulfoaluminosos. La presente invención tiene también por objeto la utilización de este aglutinante para el tratamiento de un material, en particular de un suelo o de una tierra, contaminado o impurificado por especies químicas iónicas o metales pesados. El material tratado permanece blando pero la lixiviación de las especies contaminantes se reduce.

15 El vertido de suelos contaminados por agentes contaminantes, en particular de suelos que provienen de sitios industriales, obedece a una norma estricta (Directiva 1999/31/CE del consejo del 26 de abril de 1999 y Decisión nº 2003/33/CE del 19/12/02). Las modalidades de vertido de estos suelos son determinadas según sus clases de contaminación. Estas clases van desde la clase I (desechos peligrosos) a la clase III (desechos inertes). Cuanto más considerado como peligroso esté un suelo, más restricciones, y por lo tanto un coste elevado, conlleva su vertido. A fin de poder almacenar en vertedero estos suelos contaminados, a menor coste, conviene rebajar la clase de peligrosidad. Esta modificación de la clase de peligrosidad puede ser, en particular, obtenida bajando el porcentaje de agentes contaminantes lixiviables contenidos en el suelo.

20 Rebajar la clase de peligrosidad puede también permitir reutilizar los suelos así tratados, por ejemplo en subcapas de carreteras o en terraplenes (de acuerdo con la guía SETRA "Aceptabilidad de materiales alternativos en técnica de carretera. Evaluación medioambiente". Marzo de 2011).

25 En el lenguaje del cemento, los compuestos primarios están representados por C para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃, \$ para SO₃, H para H₂O, T para TiO₂, F para Fe₂O₃, que serán utilizados en el conjunto del presente texto.

30 Ya se utilizan unos aglutinantes hidráulicos para el tratamiento de efluentes industriales (desechos líquidos) y de residuos de incineración en forma finamente dividida, en particular para atrapar ciertos aniones.

35 Es el caso en particular de los aglutinantes hidráulicos comercializados por la compañía Kerneos bajo el nombre comercial de LSR y descritos en la patente europea EP 0 588 689, que son unos cementos aluminosos. Las fases mineralógicas principales de estos cementos aluminosos son CA o CA y C₁₂A₇ o C₃A y C₁₂A₇.

40 Los desechos finamente divididos son tratados en primer lugar con un aglutinante aluminoso que contiene tres fases principales C₃A, C₁₂A₇ y CaO. El producto tratado así obtenido se machaca después y los granulados son recubiertos de un cemento de tipo Portland para mejorar su resistencia a la lixiviación. Este procedimiento necesita por lo tanto una cantidad importante de aglutinante de revestimiento. Además, la patente divulga el contenido final en cloruros del lixiviado después de 28 días de endurecimiento, pero no da ninguna información sobre el contenido en iones sulfato. Se describen dos tipos de aglutinantes aluminosos que comprenden las fases respectivas C₃A/C₁₂A₇/CaO en proporciones 20/80/0 y 90/0/20. No se hace referencia a ninguna fase C₄A₃\$.

45 Se conocen asimismo unos procedimientos de inertización y de tratamiento de suelos contaminados mediante aglutinantes hidráulicos comercializados por la compañía Holcim bajo el nombre comercial de Inercem. Estos aglutinantes son unas mezclas de clínker (Portland) y de escoria de alto horno. Los diferentes productos son: Inercem P (más del 65% de clínker y menos del 20% de escoria), Inercem S (más del 80% de escoria y más del 10% de clínker), e Inercem a medio camino entre los dos productos anteriores (menos del 30% de clínker y más del 60% de escoria). Estos productos se describen en el folleto comercial: "Inercem Liants hydrauliques pour stabilisation des déchets courants", (Holcim Bélgica, febrero de 2009).

50 Parece que estos aglutinantes no son suficientemente eficaces para atrapar los iones sulfato cuando el suelo a tratar está contaminado por tales aniones fácilmente lixiviables, que son liberados en las aguas de lluvia o de infiltración.

55 Se conoce por el documento WO 2010/043495 un procedimiento de tratamiento de sedimentos marinos de alta cantidad de agua con la ayuda de un aglutinante a base de clínker sulfoaluminoso que permite hacer manipulable rápidamente unos sedimentos marinos sin utilizar cal viva. La reacción de dicho aglutinante con los sedimentos provoca su desecación rápida (cambio de textura) y fragua para un almacenamiento a largo plazo de los sedimentos tratados.

60 Un primer objetivo de la invención es por lo tanto proponer un aglutinante hidráulico apto para atrapar los aniones tales como los iones sulfato y/o los metales pesados presentes en los materiales impurificados, en particular los suelos contaminados, y para limitar su lixiviación.

65

Otro objetivo de la invención es proponer un aglutinante hidráulico que permite el tratamiento y la inertización de un suelo contaminado en una sola etapa e *in situ*, es decir que no necesita la transferencia a otro lugar.

5 Otro objetivo de la invención es por lo tanto proponer un procedimiento de tratamiento de un suelo contaminado por adición de aglutinante hidráulico en cantidad baja, que permite disminuir el coste de tratamiento con respecto a los aglutinantes y a los procedimientos de realización de la técnica anterior.

10 Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de tratamiento y de inertización de un suelo contaminado antes de su vertido.

15 Para ello, la presente invención propone un procedimiento de tratamiento de suelos contaminados, en particular suelos que presentan una fracción lixivable superior al 0,4%, conteniendo dicha fracción lixivable principalmente unos aniones, en particular unos iones sulfato, y/o unos metales pesados, caracterizado por que comprende la mezcla de dicho suelo con un aglutinante hidráulico a base de clínker sulfoaluminoso, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 1 y 40 partes de aglutinante por 100 partes de suelo, conteniendo dicho clínker sulfoaluminoso más del 50% másico de fase Ye' elimita $C_4A_3\$$, menos del 15%, en particular del 5% a menos del 15% másico de fase belita C_2S , y del 1 al 5% másico de cal libre CaO .

20 El procedimiento de tratamiento del suelo con dicho aglutinante hidráulico permite crear unas especies químicas estables, en particular la etringita, dentro del suelo contaminado.

25 El suelo así tratado se queda fácilmente manipulable (paleable, transportable). El tratamiento no necesita manipulaciones pesadas desde un punto de vista logístico; es decir que no necesita transporte de gran volumen de materiales (suelo o aglutinante), ni infraestructuras especiales. El tratamiento propuesto es simple de realizar, económicamente ventajoso y ecológicamente interesante.

El procedimiento de la presente invención está particularmente adaptado al tratamiento de un suelo que contiene una cantidad en agua inferior al 40%, en particular inferior al 30%, preferiblemente inferior al 20% másico.

30 Preferentemente, en el aglomerante hidráulico utilizado según el procedimiento de la presente invención, el clínker sulfoaluminoso contiene más del 60% másico de fase ye' elimita $C_4A_3\$$.

35 Según un modo de realización ventajoso, dicho clínker sulfoaluminoso contiene del 5% a menos del 15%, preferentemente del 8 al 13% másico de fase belita C_2S .

Según un modo de realización ventajoso, el clínker sulfoaluminoso contiene del 2 al 12%, preferiblemente del 2 al 3% másico de fase mayenita $C_{12}A_7$, o de un isotipo de mayenita.

40 En el ámbito de la presente invención, la fase $C_{12}A_7$ abarca cualquier estructura isotipo de $C_{12}A_7$, como por ejemplo $C_{11}A_7$. CaF_2 cuya estructura resulta de una sustitución de iones O^{2-} por unos iones F^- . En lo que sigue en la descripción, por $C_{12}A_7$, debe entenderse $C_{12}A_7$ o cualquier estructura isotipo, en particular $C_{11}A_7$, CaF_2 y $C_{11}A_7$, $CaCl_2$.

45 De manera trivial, el clínker sulfoaluminoso según la presente invención se puede obtener por cocción de minerales en un horno de producción de cemento; pero se puede obtener también por mezcla de diferentes fuentes de clínker, incluso por adición de fases mineralógicas puras a un clínker sulfoaluminoso industrial a fin de enriquecerlo en fases mineralógicas, en particular en ye' elimita y en mayenita.

50 El procedimiento de tratamiento según la invención comprende ventajosamente la mezcla de dicho suelo con el aglutinante hidráulico, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 1 y 20 partes, preferentemente de 2 a 20 partes, de aglutinante por 100 partes de suelo, más preferentemente aún la mezcla de dicho suelo con el aglutinante hidráulico, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 5 y 20 partes, aún más preferiblemente entre 5 y 10 partes de aglutinante por 100 partes de suelo.

55 Ventajosamente, dicho aglutinante hidráulico no contiene acelerador del fraguado.

Según un primer modo de realización de la invención, el aglutinante hidráulico está ventajosamente constituido de un clínker sulfoaluminoso que contiene más del 50% másico de fase ye' elimita $C_4A_3\$$, menos del 15%, preferentemente del 5% a menos del 15% másico de fase belita C_2S , y del 1 al 5% másico de cal libre CaO .

60 Según un segundo modo de realización de la invención, el aglutinante hidráulico contiene al menos el 20%, preferentemente al menos el 30%, másico de dicho clínker sulfoaluminoso y uno o varios compuestos seleccionados entre cemento, clínker Portland, cal, en particular cal viva, un polvo de relleno (compuesto inerte químicamente), aditivos de efecto puzolánico (que tiene un papel en el desarrollo de las resistencias a largo plazo) tales como escoria, ceniza voladora, humo de sílice o puzolana, y eventualmente uno o varios adyuvantes, tales como un acelerador del fraguado o un reductor de cromo.

Ventajosamente, el aglutinante hidráulico contiene cal viva, en particular en una cantidad inferior al 50%, preferentemente del 5 al 40%, aún más preferiblemente del 10 al 20% másico de cal.

5 El procedimiento según la presente invención se puede utilizar ventajosamente para la estabilización de los suelos *in situ* o antes del vertido de suelos contaminados en particular por aniones sulfato y/o cationes de metales pesados.

El suelo así tratado por el procedimiento de la invención puede tener un uso interesante en sub-capas de carreteras o de tierras de relleno.

10 La invención se describirá más en detalle en los ejemplos no limitativos siguientes, en referencia a la figura única anexa, en la que el gráfico representa la variación de contenido en iones sulfatos en el lixiviado de un suelo contaminado en función de la cantidad de aglutinante hidráulico según la invención para tratar dicho suelo.

15 EJEMPLOS

1 - Preparación de los clínker

20 Los clínker, según la presente invención, se preparan por cocción a una temperatura comprendida entre 1000°C y 1200°C de un crudo compuesto de cal, arcilla y bauxita, que son unas mezclas de diferentes óxidos, en particular CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₂ y SO₃, según la solicitud de patente PCT/EP2011/070116 todavía no publicada.

25 Es importante señalar que, en el ámbito de la presente invención, las materias primas que constituyen el crudo (mezcla de los minerales antes de la cocción) están dosificadas para obtener un aglutinante sulfo-aluminoso y no un aglutinante aluminoso.

30 Después de la cocción, el clínker se enfría con el aire ambiente, después se tritura para obtener una finura Blaine del orden de 4000 cm²/g y una granulometría inferior a 40 micrómetros aproximadamente. Las composiciones mineralógicas de dos clínker sulfo-aluminosos según la invención se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

	Clínker A	Clínker C
C ₄ A ₃ \$	63,3	61,4
C ₂ S	11	11,2
C\$	3,1	8,7
C ₉ S ₃ \$ ₃ .CaF ₂	11,4	<0,5
C ₁₂ A ₇	2,6	<0,5
C ₃ S	<0,5	4,1
C ₂ AS	<0,5	2,9
C ₄ AF	2,3	4,1
CT	1	3,3
K ₂ SO ₄	<0,5	2,1
MgO	5,2	<0,5
C ₃ A	<0,5	1,7
C	<0,5	<0,5
CH	<0,5	0,6

(en esta tabla 1, CaF₂ representa la fluorina)

2 - Procedimiento de tratamiento

35 El procedimiento de tratamiento de un material contaminado (tal como un suelo contaminado), por un aglutinante hidráulico a base de clínker sulfo-aluminosos según la invención se han realizado según las etapas siguientes:

40 Una cantidad de tierra bruta se tamiza a 4 mm (tamis Saulas, Francias, certificado NF ISO 3310) a fin de obtener 1 kg de tierra a tratar (material impurificado).

45 Se coloca 1 kg de tierra tamizada a tratar (material impurificado) en una mezcladora (MLX40D, CAD Francia) en presencia de una cantidad determinada de aglutinante hidráulico sulfo-aluminoso, expresada en % másico de aglutinante con respecto a la masa de material impurificado.

La mezcla tierra/aglutinante sufre entonces una etapa de homogeneización mediante mezclado a velocidad baja (140 rpm) durante 1 minuto. Después, se añade agua en una relación másica agua/aglutinante igual a 1.

5 El conjunto se mezcla entonces a una velocidad lenta durante 2 minutos, y después 2 minutos a velocidad rápida (285 rpm). El conjunto del contenido del mezclador se vierte entonces en una bolsa de plástico (bolsa de polietileno, 3 litros) que se cierra después herméticamente a fin de simular un almacenamiento en un montón. La maduración de la tierra tratada se realiza durante un periodo de 1 semana a temperatura ambiente.

El material tratado se seca después a 40°C en estufa y después se machaca eventualmente (BB 200 Wolframcarbide, RETSCH, Alemania) a una granulometría inferior a 4 mm para realizar los ensayos de lixiviación.

10 3. Procedimiento de lixiviación

Conforme a la directiva antes citada que define las clases de peligrosidad, se ha utilizado la norma NF EN-12457-2 para los ensayos de lixiviación.

15 Los ensayos se efectúan en un material del cual al menos el 95% de las partículas (en masa) tienen un tamaño inferior al tamiz de 4 mm.

20 Una muestra de 350 g de material bruto se tamiza en tamiz de 4 mm. Lo rechazado a 4 mm se somete a un machacado para obtener un rechazo nulo en este tamiz, y el conjunto se mezcla para obtener la muestra que se someterá al ensayo de lixiviación.

Para los análisis y los ensayos de lixiviación, la masa de materia seca (m_s) de la muestra se determina después del paso a la estufa a 105°C ±5°C hasta un peso constante conforme a la norma ISO 11465.

25 Ensayo de lixiviación

El fraguado de ensayo de partida m_{lix} es de 90g ± 0,5g (medido con una precisión de 0,1g) de materia seca.

30 El ensayo de lixiviación se realiza a temperatura ambiente, es decir 20°C ± 5°C en un frasco de un litro en presencia de una cantidad de lixiviante (agua desionizada, 18 MΩ) equivalente a una relación másica líquido-sólido (L/S) de 10 ± 2%. El frasco tapado se coloca en un dispositivo de agitación con inversión de giro (*Heidolph REAX 20*) a aproximadamente 10 rpm y se agita durante 24 horas ± 0,5 h.

35 Además de las muestras, se efectúan también unos "blancos" de lixiviación.

Después de la detención de la agitación, los sólidos en suspensión se dejan decantar durante 15 min. ± 5 min., después se filtra a vacío sobre un filtro de membrana de 0,45 µm.

40 El eluato se divide después en un número apropiado de sub-muestras para los diferentes análisis químicos y se conservan según la norma EN ISO 5667-3.

El análisis de los elementos (metales pesados) se realiza por análisis ICP-AES (Espectrometría de emisión atómica acoplada a un plasma inducido) (*Iris advantage, Thermo Jarrell Ash*), según un protocolo conforme a la norma NF EN ISO 11885.

45 El análisis de los iones se realizan por cromatografía iónica (ICS 2000 Dionex, USA) según un modo de realización conforme a la norma NF EN ISO 10304-1.

La fracción soluble (FS) se calcula según la ecuación siguiente:

50

$$FS = \frac{[(m_1 - m_0)(0,9 + (0,001 \cdot m_{\text{lix}} \cdot t_{\text{humedad}})]}{(0,001 \cdot V_{\text{ext}} \cdot m_{\text{lix}} \cdot (1 - t_{\text{humedad}}))}$$

$m_1 - m_0 = m_s$ = Masa de la muestra secada en estufa a 105°C (en gramo)

55 m_{lix} = Masa de la toma de ensayo para lixiviación (en gramo)

t_{humedad} = Porcentaje de humedad de la muestra (en gramo)

V_{ext} = Volumen extraído para medir el extracto seco (en mililitro)

60 En lo que sigue en el documento, FS se expresa en %. En las directivas antes citadas, FS está expresada en mg/kg. El valor de 1% equivale a 10.000 mg/kg.

Muestra de referencia

5 Todos los ensayos realizados aquí se han efectuado a partir de tierra del Puerto Autónomo de París, tierra excavada de un antiguo sitio industrial en el que estaba activa una fábrica de incineración en Issy-les-Moulineaux, cerca de París.

10 La tierra del puerto de París constituye un suelo contaminado, denominado también material impurificado en el sentido de la presente invención, siendo el sustrato la tierra y siendo los agentes contaminantes los diferentes elementos o iones presentes en cantidades importantes en esta tierra.

Muestra 1

15 La muestra 1 es una muestra bruta de tierra del Puerto Autónomo de París. Esta muestra 1 no ha sufrido lixiviación. Su contenido en agua es de aproximadamente un 15% másico.

Muestras 2 y 3

Las muestras 2 y 3 corresponden al análisis de dos lixiviados de tierra del puerto de París.

20 Los ensayos de los diferentes agentes contaminantes presentes en la muestra 1 bruta y en los lixiviados (muestra 2 y 3) se agrupan en la tabla 2.

Los valores de los elementos e iones ensayados se expresan en mg/kg de materia seca.

25 La fracción soluble representa la cantidad total de elementos químicos que pasan en solución con respecto a la cantidad de material seco inicial, expresado en % de materia seca.

Tabla 2

	Muestra 1 (tierra bruta)	Muestra 2 (lixiviado)	Muestra 3 (lixiviado)
As	53	<0,2	<0,2
Ba	769	0,471	0,34
Cd	5	0,114	<0,1
Cu	798	0,253	<0,2
Hg	<3	<0,1	<0,002
Ni	107	0,127	<0,100
Pb	1454	0,115	<0,350
Sb	47	<0,2	<0,500
Se	<5	<0,2	<0,400
Zn	1163	0,375	<0,200
Cl ⁻	68,7	68,7	24
SO ₄ ²⁻	9 400	6 859	7532
FS (fracción soluble)	-	1,18	1,2

30 Los resultados de esta tabla 2 muestran que los principales elementos lixiviables, y por lo tanto que constituyen unos agentes contaminantes, son los aniones, en particular los sulfatos. Los contenidos en sulfatos lixivitados tienen como consecuencia hacer pasar la tierra a la clase II según la directiva 1999/31/CE del Consejo del 26 de abril de 1999 para su vertido. El valor de la fracción soluble (comprendido entre el 0,4% y el 6,0%) induce también una clasificación de categoría II.

35 La muestra 2 se selecciona en los ejemplos siguientes como referencia para medir la eficacia de los diferentes aglutinantes.

Ejemplo 1

40 Muestra 4

45 La muestra 4 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con un 10% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1.

Ejemplo 2 (comparativo)

Muestra 5

5 La muestra 5 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con un 10% (en masa) de un aglutinante comercializado por la compañía Holcim bajo el nombre comercial de Inercem. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

10 Muestra 6

La muestra 6 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con 20% en masa de un aglutinante comercializado por la compañía Ciment Calcia bajo el nombre comercial de Ligex FPL1. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1.

15

El conjunto de estos resultados se agrupan en la tabla 3.

Tabla 3

	Muestra 2 (referencia)	Muestra 4 (10% de aglutinante)	Muestra 5 (comparativo)	Muestra 6 (comparativo)
As	<0,2	<0,3	<0,3	<0,2
Ba	0,471	0,698	0,425	0,986
Cd	0,114	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,253	0,263	<0,2	0,269
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni	0,127	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	0,115	<0,35	<0,35	<0,1
Sb	<0,2	<0,5	<0,5	<0,2
Se	<0,2	<0,4	<0,4	<0,2
Zn	0,375	<0,2	<0,2	0,317
Cl-	68,7	311	59	99
SO ₄ ²⁻	6 859	2305	8968	4322
FS %	1,18	0,6	1,32	0,96

20 Se observa que el tratamiento con el aglutinante Inercem no permite disminuir la cantidad de sulfato arrastrado en el lixiviado, al contrario que con el tratamiento con un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención que permite, con una baja cantidad de aglutinante hidráulico (un 10% másico) reducir en más del 60% el contenido en sulfatos en el lixiviado. El tratamiento con el aglutinante Ligex FPL1 permite disminuir la cantidad de sulfato, pero en una proporción más baja que el tratamiento con un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención.

25

Se observa también que la utilización de INERCEM no permite disminuir la fracción soluble de la tierra, al contrario que con el ligante hidráulico sulfoaluminoso según la invención. El tratamiento con Ligex FPL1 permite reducir la fracción soluble, pero de manera menos eficaz que el aglutinante hidráulico sulfoaluminoso.

30 Ejemplo 4: tratamiento con diferentes proporciones de aglutinante

Las muestras 7, 8, 9 y 10 corresponden al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París, respectivamente con un 5%, un 15%, un 20% y un 40% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención, que contiene el 100% de clínker A. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados se presentan en la tabla 4.

35

Tabla 4

	Muestra 2 (referencia)	Muestra 7 (5% de aglutinante)	Muestra 4 (10% de aglutinante)	Muestra 8 (15% de aglutinante)	Muestra 9 (20% de aglutinante)	Muestra 10 (40% de aglutinante)
As	<0,2	<0,3	<0,3	<0,3	<0,2	<0,3
Ba	0,471	0,467	0,698	0,811	1,2	0,623
Cd	0,114	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,253	<0,2	0,263	0,508	0,367	0,431
Hg	<0,1	<0,001	<0,1	<0,001	<0,002	<0,001

	Muestra 2 (referencia)	Muestra 7 (5% de aglutinante)	Muestra 4 (10% de aglutinante)	Muestra 8 (15% de aglutinante)	Muestra 9 (20% de aglutinante)	Muestra 10 (40% de aglutinante)
Ni	0,127	<0,1	<0,1	<0,1	<0,100	<0,1
Pb	0,115	<0,350	<0,35	<0,350	<0,350	<0,350
Sb	<0,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,500	<0,5
Se	<0,2	<0,4	<0,4	<0,4	<0,400	<0,4
Zn	0,375	<0,2	<0,2	<0,2	<0,200	<0,2
Cl ⁻	68,7	191	311	366	384	575
SO ₄ ²⁻	6859	6200	2305	1606	1 287	1 158
FS	1,18	0,99	0,6	0,66	0,81	1,05

5 Se observa que la estabilización de los sulfatos de la tierra depende de la cantidad de aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención utilizada. La evolución de las concentraciones de los sulfatos en los lixiviados de las tierras tratadas muestra que la eficacia de la estabilización aumenta de manera importante con la cantidad de aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención utilizada para el tratamiento, cuando el porcentaje másico de aglutinante utilizado es superior o igual al 10%. Más allá del 10%, la estabilización de los sulfatos mejora también, pero con una evolución más baja.

10 Estos resultados son esquematizados en el gráfico de la figura anexa. El gráfico representa la variación de contenido en iones sulfatos expresada en ppm (o mg/kg de material tratado) en el lixiviado (representado en el eje de las ordenadas), en función del porcentaje másico de aglutinante hidráulico según la invención utilizado para tratar el suelo impurificado (representado en el eje de las abscisas).

15 Ejemplo 5: tratamiento con aglutinantes hidráulicos de composiciones diferentes

Muestra 11

20 La muestra 11 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con el 20% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención, comprendiendo dicho aglutinante hidráulico un 50% de clínker sulfoaluminoso y un 50% de cemento CEM I (CEM I 52,5 N de Couvrot). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1.

Muestra 12

25 La muestra 12 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con el 20% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención, comprendiendo dicho aglutinante hidráulico un 90% de clínker sulfoaluminoso y un 10% de CaO. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1.

30 Los resultados de estos dos ensayos se reúnen en la tabla 5 y se comparan con la muestra 9 realizada con la misma cantidad de aglutinante hidráulico sulfo-aluminoso según la invención con el 100% de clínker A.

Tabla 5

	Muestra 2 (referencia)	Muestra 11 (20% de aglutinante)	Muestra 12 (20% de aglutinante)	Muestra 9 (20% de aglutinante)
As	<0,2	<0,2	<0,3	<0,2
Ba	0,471	0,545	0,615	1,2
Cd	0,114	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	0,253	0,88	0,627	0,367
Hg	<0,1	<0,001	<0,001	<0,002
Ni	0,127	<0,1	<0,1	<0,100
Pb	0,115	<0,350	<0,350	<0,350
Sb	<0,2	<0,5	<0,5	<0,500
Se	<0,2	<0,2	<0,4	<0,400
Zn	0,375	<0,2	<0,2	<0,200
Cl ⁻	68,7	107	246	384
SO ₄ ²⁻	6 859	810	969	1287
FS	1,18	0,63	0,77	0,81

Se señala que la presencia de CaO y/o del cemento CEM I permite disminuir más el contenido en sulfatos en el lixiviado.

Ejemplo 6: tratamiento con aglutinantes adyuvantados

5

Muestra 13

10

La muestra 13 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París con el 20% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención, que contiene un 99,7% de clínker A y un 0,3% de carbonato de litio (Li₃CO₂). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 6, en comparación con los de la muestra 9 tratados con la misma proporción de aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención.

15

Tabla 6

	Muestra 2 (referencia)	Muestra 13 (20% aglutinante)	Muestra 9 (20% de aglutinante)
As	<0,2	<0,2	<0,2
Ba	0,471	1,2	1,2
Cd	0,114	<0,1	<0,1
Cu	0,253	0,23	0,367
Hg	<0,1	<0,1	<0,002
Ni	0,127	<0,1	<0,100
Pb	0,115	<0,1	<0,350
Sb	<0,2	<0,2	<0,500
Se	<0,2	<0,2	<0,400
Zn	0,375	<0,2	<0,200
Cl ⁻	68,7	401	384
SO ₄ ²⁻	6 859	810	1287
FS	1,18	0,65	0,81

20

Se puede señalar que la utilización de adyuvante tal como un acelerador del fraguado a base de carbonato de litio permite incrementar aún más la capacidad de estabilización de los sulfatos de aglutinante sulfo-aluminoso, que hace pasar el contenido de sulfato por encima de 1000 ppm en el lixiviado.

Ejemplo 7: tratamiento con aglutinantes que contienen cal viva

25

Las muestras 14 y 17 corresponden al análisis de dos lixiviados de tierra del puerto de París. Han sufrido una lixiviación en las mismas condiciones que anteriormente (muestras 2 y 3), y constituyen dos referencias distintas en este ejemplo 7.

30

La muestra 15 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 14) con el 6% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfo-aluminoso según la invención, que contiene un 75% de clínker A y un 25% de cal viva. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 7, en comparación con los de las muestras 14 y 16.

35

La muestra 16 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 14) con el 4% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención que contiene un 75% de clínker A y un 25% de cal viva. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 7, en comparación con los de las muestras 14 y 15.

40

Tabla 7

	Muestra 14 (referencia)	Muestra 15 (6 % de aglutinante)	Muestra 16 (4 % de aglutinante)
As	<0,2	<0,2	<0,2
Ba	0,347	0,819	0,707
Cd	<0,1	<0,04	<0,04
Cu	0,234	0,292	0,244
Hg	0,019	0,01	0,004
Ni	<0,1	<0,05	<0,05

	Muestra 14 (referencia)	Muestra 15 (6 % de aglutinante)	Muestra 16 (4 % de aglutinante)
Pb	<0,1	<0,1	<0,1
Sb	0,222	<0,06	<0,06
Se	<0,2	<0,08	<0,08
Zn	<0,2	<0,05	<0,05
Cl ⁻	139	146	161
SO ₄ ²⁻	4517	1428	1750
FS	0,61	0,65	0,60

5 La muestra 18 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 6% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfoaluminoso según la invención que contiene un 66,7% de clínker A y un 33,3% de cal viva. La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 8, en comparación con los de las muestras 17 y 19.

10 La muestra 19 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 4% (en masa) de un aglutinante hidráulico sulfo-aluminoso según la invención que contiene un 50% de clínker A y un 50% de cal viva. La cantidad de agua utilizada en la relación de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 8, en comparación con los de las muestras 17 y 18.

Tabla 8

	Muestra 17 (referencia)	Muestra 18 (6% de aglutinante)	Muestra 19 (4% de aglutinante)
As	<0,2	<0,2	<0,2
Ba	0,438	0,821	0,733
Cd	<0,1	<0,04	<0,04
Cu	<0,2	0,557	0,677
Hg	0,004	0,004	0,006
Ni	<0,1	<0,05	<0,05
Pb	<0,1	<0,1	<0,1
Sb	<0,2	<0,06	<0,06
Se	<0,2	<0,08	<0,08
Zn	<0,2	<0,05	<0,05
Cl ⁻	181	209	172
SO ₄ ²⁻	4696	730	691
FS	0,91	0,59	0,39

15 Ejemplo 8: tratamiento con fases mineralógicas puras

20 Las muestras 20 a 24 corresponden a tratamientos efectuados con aglutinantes obtenidos a partir de fases mineralógicas puras. Es decir, que los clínker utilizados no provienen de un horno de producción de cemento, sino de un laboratorio. Estas muestras se comparan con la muestra de referencia 17 descrita en el ejemplo 7.

25 La muestra 20 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 5% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención que contiene un 100% de ye'elimita (100% Y). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 9.

30 La muestra 21 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 5% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención que contiene un 60% de ye'elimita y un 40% de cal viva (60% Y/40% CaO). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 9.

35 La muestra 22 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 5% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención que contiene un 80% de ye'elimita (Y) y un 20% de cal viva (80% Y/20% CaO). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 9.

Tabla 9

	Muestra 17 (referencia)	Muestra 20 (100% Y)	Muestra 21 (60% Y / 40% CaO)	Muestra 22 (80% Y / 20% CaO)
As	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Ba	0,438	0,443	0,552	0,637
Cd	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05
Cu	<0,2	0,159	0,513	0,170
Hg	0,004	0,045	0,093	0,067
Ni	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sb	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Zn	<0,2	<0,05	<0,05	<0,05
Cl ⁻	181	172	156	161
SO ₄ ²⁻	4696	2200	633	532
FS	0,91	0,66	0,71	0,96

5 La muestra 23 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 5% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención que contiene un 70% de ye'elimita, un 20% de mayenita y un 10% de cal viva (70% Y/20% M/10% CaO). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis de lixiviado se presentan en la tabla 10.

10 La muestra 24 corresponde al tratamiento de una muestra de tierra del puerto de París (misma fuente que la muestra de referencia 17) con el 5% (en masa) de un aglutinante hidráulico según la invención que contiene un 50% de ye'elimita, un 20% de mayenita y un 30% de cal viva (50% Y/20% M/30% CaO). La cantidad de agua utilizada en la realización de esta muestra corresponde a una relación Agua/Aglutinante igual a 1. Los resultados de análisis del lixiviado se presentan en la tabla 10.

15

Tabla 10

	Muestra 17 (referencia)	Muestra 23 (70% Y / 20% M / 10% CaO)	Muestra 24 (50% Y / 20% M / 30% CaO)
As	<0,2	<0,2	<0,2
Ba	0,438	0,763	0,552
Cd	<0,1	<0,05	<0,04
Cu	<0,2	0,142	0,296
Hg	0,004	0,007	0,022
Ni	<0,1	<0,05	<0,05
Pb	<0,1	<0,1	<0,1
Sb	<0,2	<0,1	<0,06
Se	<0,2	<0,1	<0,08
Zn	<0,2	<0,05	<0,05
Cl ⁻	181	143	142
SO ₄ ²⁻	4696	389	592
FS	0,91	1,05	0,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de suelos contaminados, en particular de suelos que presentan una fracción lixivable superior al 0,4%, conteniendo dicha fracción lixivable principalmente unos aniones, en particular unos iones sulfato y/o unos metales pesados,
- 10 caracterizado por que comprende la mezcla de dicho suelo con un aglutinante hidráulico a base de clínker sulfoaluminoso, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 1 y 40 partes de aglutinante por 100 partes de suelo, conteniendo dicho clínker sulfoaluminoso más del 50% másico de fase ye'elimita $C_4A_3\$$, menos del 15% másico de fase belita C_2S , y del 1 al 5% másico de cal libre CaO .
- 15 2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el clínker sulfoaluminoso contiene más del 60% másico de fase ye'elimita $C_4A_3\$$.
3. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el clínker sulfoaluminoso contiene del 5% a menos del 15%, preferentemente del 8 al 13% másico de fase belita C_2S .
- 20 4. Procedimiento de tratamiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el clínker sulfoaluminoso contiene del 2 al 12%, preferentemente del 2 al 3% másico de fase mayenita $C_{12}A_7$, o de un isotipo de mayenita.
- 25 5. Procedimiento de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende la mezcla de dicho suelo con el aglutinante hidráulico, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 1 y 20 partes, preferentemente de 2 a 20 partes, de aglutinante por 100 partes de suelo.
- 30 6. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que comprende la mezcla de dicho suelo con el aglutinante hidráulico, en proporciones másicas suelo/aglutinante comprendidas entre 5 y 20 partes, preferentemente de 5 a 10 partes, de aglutinante por 100 partes de suelo.
- 35 7. Procedimiento de tratamiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el aglutinante hidráulico está constituido de un clínker sulfoaluminoso que contiene más del 50% másico de fase ye'elimita $C_4A_3\$$, menos del 15% másico de fase belita C_2S , y del 1 al 5% másico de cal libre CaO .
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho aglutinante hidráulico no contiene acelerador del fraguado.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho aglutinante hidráulico contiene al menos un 20%, preferentemente al menos un 30% másico de dicho clínker sulfoaluminoso, y uno o varios compuestos seleccionados entre el cemento, clínker Portland, cal, polvo de relleno, adiciones con efecto puzolánico tales como escoria, ceniza voladora, humo de sílice o puzolana, y eventualmente uno o varios adyuvantes, tales como un acelerador del fraguado o un reductor de cromo.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que dicho aglutinante hidráulico contiene cal viva, preferentemente en una cantidad inferior al 50% másico.
- 50 11. Utilización del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la estabilización de suelos *in situ* o antes del vertido, de suelos contaminados en particular por unos aniones sulfato y/o unos cationes de metales pesados.
12. Utilización del procedimiento según la reivindicación 11, para la estabilización de suelo que contiene un contenido en agua inferior al 40%, preferentemente inferior al 30% másico.
- 55 13. Utilización del suelo tratado por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en subcapas de carreteras o de terraplenes.

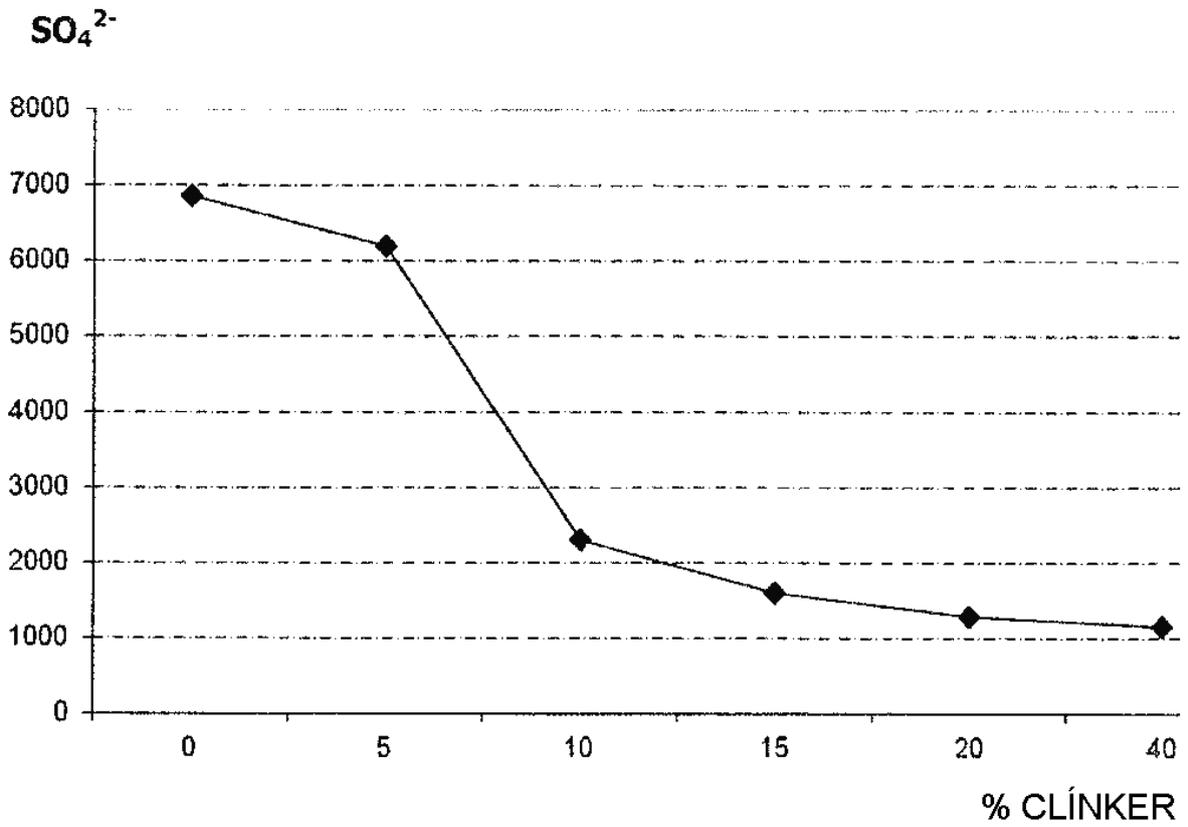


FIGURA ÚNICA